

# Síntesis y Caracterización de Copolímeros de iPP-EVA Nanocompuestos con Arcilla

J. M. Mata-Padilla<sup>1</sup>, F. J. Medellín-Rodríguez<sup>1</sup>, E. Ramírez-Vargas<sup>2</sup>, B. S. Hsiao<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CIEP-FCQ, UASLP, Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, San Luís Potosí, S. L. P., 78210, México. [francmr@uaslp.mx](mailto:francmr@uaslp.mx); <sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 40, Saltillo, Coah. México. <sup>3</sup> Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, New York 11794-3400, U.S.A.

Se llevó a cabo la síntesis de un copolímero incrustado de polipropileno isotáctico (iPP) y etilenvinil acetato (EVA) en relación 1:1 utilizando un sistema de extrusión reactiva con peróxido de dicumilo (DCP) como agente de incrustación. La incorporación de la nanoarcilla (2 y 6 % en peso) al copolímero se llevó a cabo mezclando los componentes en un extrusor convencional. El copolímero de iPP-EVA sin aditivo y los nanocompuestos fueron caracterizados mediante las técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), dispersión/difracción de rayos-X (SAXS/WAXD), análisis dinámico-mecánico (DMA) y un analizador de pruebas mecánicas. Los resultados obtenidos mediante DSC y difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina del polímero original se modifica paulatinamente con la concentración de DCP, observándose además una disminución de la cristalización del producto copolimérico. Con respecto a los nanocompuestos, se observó que la presencia de nanoarcilla no altera los hábitos cristalinos de este componente en la mezcla. Los resultados de SAXS indicaron que la copolimerización del iPP modifica su morfología cristalina y que existe una evolución hacia una fase continua. Las mediciones dinámico mecánicas permitieron concluir que este nuevo sistema polimérico manifestará mejor sus propiedades a bajas temperaturas.

## Introducción.

El polipropileno isotáctico nanocompuesto con laminas arcillosas ha sido ampliamente estudiado, sin embargo, la naturaleza no polar de este polímero no ha permitido obtener materiales nanocompuestos de arcilla con estructura exfoliada. Por esta razón, se ha tratado de modificar al iPP con diferentes grupos funcionales siendo el objetivo la exfoliación<sup>1, 2, 3</sup>. No obstante, hasta la actualidad, los materiales obtenidos no han mostrado estabilidad química. Es de esperarse que la naturaleza polar del copolímero de EVA favorezca la nanoestructuración utilizando arcillas y dando lugar a sistemas exfoliados<sup>4, 5</sup>.

Desde hace algunos años se han estudiado las mezclas heterofásicas de polipropileno y EVA con el fin de modificar las propiedades del primero<sup>6, 7</sup>. Estos estudios han revelado que el grado de compatibilidad de la mezcla es dependiente de la relación de composición de las dos fases. Siendo el propósito mejorar el rendimiento de las mezclas poliméricas, algunos investigadores han tratado de obtener mezclas reactivas utilizando un método de entrecruzamiento dinámico y obteniéndose materiales con mejor compatibilidad entre las fases<sup>8, 9</sup>.

En este trabajo se presenta la preparación y la caracterización de copolímeros de iPP-EVA mediante extrusión reactiva. El propósito principal fue obtener nuevos materiales nanocompuestos con arcillas con un alto grado de exfoliación y propiedades variables.

## Sección Experimental.

### *Preparación de iPP-gEVA y iPP-gEVA-nanoarcilla.*

Para el estudio se emplearon iPP (MFI 38) de Indelpro, México y EVA (ELVAX 250, MFI25) de Dupont, Co., EUA, organoarcilla (I30E) de Nanocor, Inc., EUA, y

peróxido de dicumilo (98% pureza) de Fatta Mexicana S.A. La mezcla heterofásica y las mezclas reactivas de iPP-EVA se prepararon en relación 1:1 con 0.1 y 0.5 % en peso de DCP como iniciador. En el caso de los nanocompuestos se utilizó la muestra de copolímero con 0.5 % en peso de DCP y se mezcló con la nanoarcilla modificada en proporciones de 2 y 6 % en peso mediante extrusión convencional. La metodología empleada con las distintas técnicas de caracterización se expone brevemente en los siguientes párrafos.

#### ***Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).***

La técnica de DSC se utilizó para la determinación de las trazas de la fusión (4 °C/min) después de la cristalización isotérmica (115 °C, 30 min) de las diversas muestras en estudio.

#### ***Difracción de Rayos-X en Ángulos Amplios (WAXD)/ Dispersión de Rayos-X en Ángulos Bajos (SAXS).***

Para el análisis por medio de WAXD y SAXS se prepararon pastillas con las mismas condiciones de cristalización utilizadas en DSC ( $T_c = 115\text{ °C}$ , 30 min). Los análisis de WAXD y SAXS fueron efectuados mediante radiación sincrotrón en la estación de trabajo X27C del National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory (BNL). Se utilizaron estándares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para WAXD y AgBe para SAXS.

#### ***Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).***

Las propiedades mecánico dinámicas fueron efectuadas a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min desde -100 °C a 80 °C con una amplitud y frecuencia constante de 0.6 mm y 0.1 Hz, respectivamente.

#### ***Pruebas Mecánicas Lineales.***

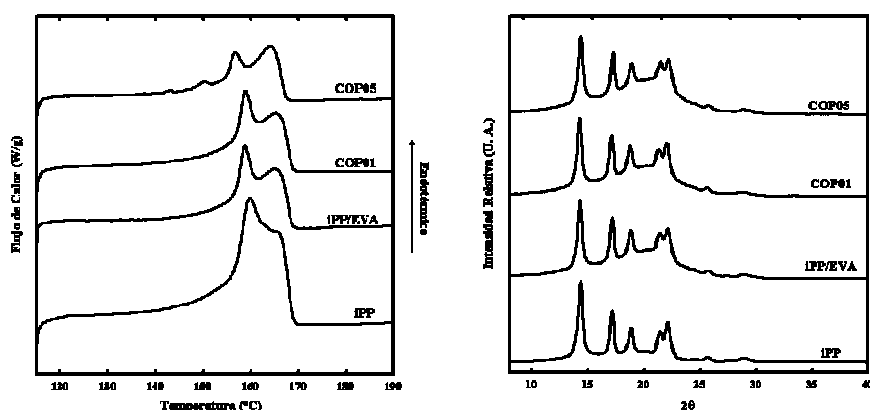
Las propiedades mecánicas de flexión y tensión se llevaron a cabo mediante un analizador universal de pruebas mecánicas. Para la prueba de flexión se utilizó el procedimiento de 3 puntos bajo la norma ASTM 790. La prueba de tensión se realizó de acuerdo con la Norma ASTM 638 con probetas Tipo I.

### **Resultados y Discusión.**

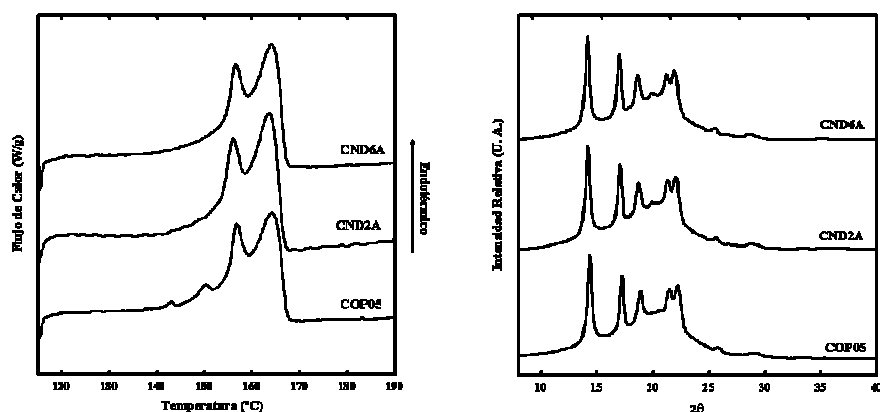
#### ***Comportamiento de Fusión y Morfología Cristalina.***

La caracterización del comportamiento de fusión y la morfología cristalina de los copolímeros puros y nanocompuestos se llevó a cabo mediante DSC y WAXD/SAXS. El proceso de fusión mostrado en la Figura 1(a), indica un comportamiento de las muestras de iPP, iPP/EVA y COP01 típico de doble endoterma de fusión. Este fenómeno se ha reportado para el iPP y sus copolímeros siendo la primera endoterma mayor que la segunda<sup>10, 11</sup>. Por el contrario, el comportamiento de la muestra COP05 es completamente distinto, siendo mayor la segunda endoterma de fusión y desplazándose ambas endotermas a temperaturas aún más bajas, además de mostrar la aparición de dos pequeñas endotermas a temperaturas bajas relacionadas con otra forma polimórfica<sup>11</sup>. La introducción del EVA en la matriz del iPP disminuye la cristalinidad de los cristales de este último como se observa en la disminución del área de las endotermas de fusión de la mezcla y los injertos en la Figura 1(a), y se corrobora con los patrones de difracción de rayos-X mostrados en la Figura 1(b).

En cuanto a los materiales nanocompuestos, las trazas de DSC (Figura 2a) del copolímero de referencia y los diversos nanocompuestos muestran que la presencia de la nanoarcilla propicia la desaparición de las endotermas de baja temperatura relacionada con la presencia de otra forma polimórfica. Este resultado es una indicación de que las placas de las arcillas interactúan directamente con las moléculas de iPP. Los patrones de difracción de rayos-X, Figura 2b, no muestran diferencias significativas debidas a la presencia de arcilla dentro de la matriz polimérica de la cual solo se aprecia la presencia de una reflexión a  $20^\circ$  en  $2\theta$ .

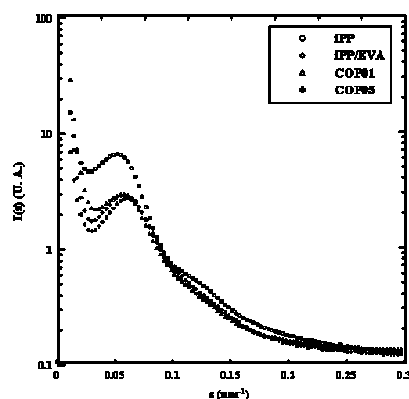


**Figura 1. a)** Trazas de fusión (4°C/min) después de la cristalización isotérmica (115 °C, 30 minutos), **b)** Patrones de difracción WAXD del iPP homopolímero, de la mezcla de iPP/EVA y de los injertos de iPP.



**Figura 2. a)** Trazas de fusión (4°C/min) después de la cristalización isotérmica (115 °C, 30 minutos), **b)** Patrones de difracción WAXD del iPP homopolímero, de la mezcla de iPP/EVA y de los injertos de iPP.

Los resultados de SAXS, que se muestran en la Figura 3, indicaron que la copolimerización del iPP modifica su morfología cristalina lamelar existiendo una evolución hacia una fase continua.



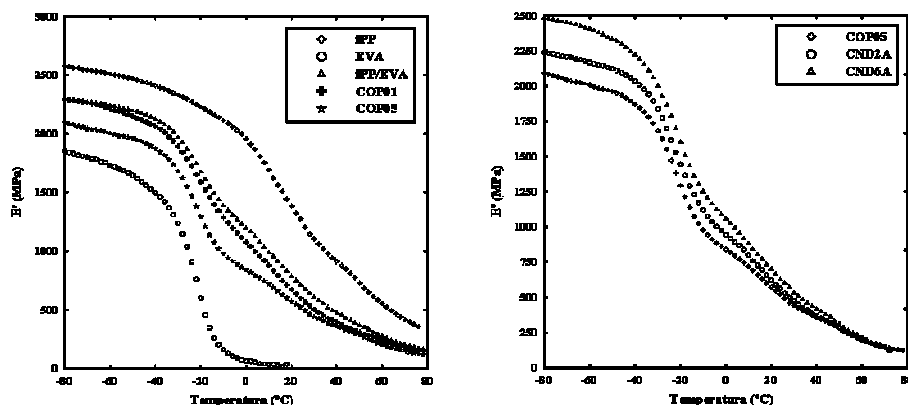
**Figura 3.** Patrones de difracción WAXD del iPP homopolímero, de la mezcla de iPP/EVA y de los injertos de iPP.

### ***Propiedades Mecánicas.***

Los resultados de Módulo de pérdida ( $E''$ ) contra temperatura mostraron que en el caso del EVA y del iPP existe un solo máximo que representa la  $T_g$  de cada uno de los homopolímeros. Para el caso de la mezcla heterofásica y las mezclas reactivas se observaron dos  $T_g$ 's con un mínimo desplazamiento. Este comportamiento es típico en mezclas heterofásicas o en copolímeros de bloque o de injerto<sup>12</sup>. Los resultados indicaron entonces que la ruta de reacción favorecida fue la de la copolimerización de ambas fases. Por otra parte, la presencia de la arcilla no modificó el comportamiento del copolímero de iPP-EVA.

En la Figura 4(a) se muestran los resultados del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) como función de la temperatura de los homopolímeros y las diversas mezclas. La diferencia entre el iPP y el EVA son significativas tanto en la magnitud del módulo como en el comportamiento de la zona de flujo, siendo más amplia la del material termoplástico que la del elastómero. Otro aspecto importante es que el copolímero con 0.5 % de DCP muestra un comportamiento con las características de un termoplástico elastómero (TPE). Por otra parte, en el caso de los materiales nanocompuestos, los resultados muestran un comportamiento muy diferente entre el material sin arcilla y los nanocompuestos, a temperaturas por debajo de  $T_g$ . Por el contrario, a temperaturas por encima de  $T_g$ , los tres materiales prácticamente tienen el mismo comportamiento. Es claro también, que la presencia de la arcilla aumenta el módulo como función del porcentaje en peso, como se observa en la Figura 4(b).

Los resultados obtenidos mediante DMA se correlacionaron con las pruebas mecánicas de flexión y tensión de las muestras analizadas en este estudio. Se observó que la mezcla heterofásica y las dos mezclas reactivas puras tienen un comportamiento intermedio entre la fase elastomérica y la termoplástica. Cuando en el medio del copolímero COP05 (seleccionado a propósito) se agregó la arcilla, el comportamiento de flexión y tensión prácticamente no sufrió cambios significativos en el módulo de Young y solo fue afectado el esfuerzo a la cadencia y a la ruptura.



**Figura 4.** Representación de  $E'$  vs  $T$  para: **a)** los homopolímeros, la mezcla heterofásica y las mezclas reactivas, **b)** el copolímero de iPP-EVA con 0.5% en peso de DCP (COP05) y sus nanocompuestos.

### Conclusiones.

El principal objetivo de este estudio fue sintetizar un material de iPP y EVA que permita una mejor incorporación de la nanoarcilla, con el fin de obtener materiales nanoestructurados con arcillas exfoliadas con una gama de propiedades controladas desde la síntesis. Los resultados de este trabajo indicaron que la mezcla reactiva con 0.5% de DCP es la que tiene las mejores características para cumplir con el objetivo indicado. Por otra parte, la incorporación de las nanoarcillas modificó el comportamiento de fusión y la morfología cristalina de la fase termoplástica (iPP). Además, los copolímeros nanocompuestos dieron lugar a módulos de tensión más altos cuando las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente.

### Referencias Bibliográficas.

1. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., *Macromolecules*, **1997**, 30, 6333.
2. Kato, M., Usuki, A., Okada, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66, 1781.
3. Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., y Chung, T. C., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3516.
4. Zhang, W., Chen, D., Zhao, Q., y Fang, Y., *Polymer*, **2003**, 44, 7953.
5. Panasovic-Zujo, V., Gupta, R. K., y Bhattacharya, S. N., *Rheol. Acta.*, **2004**, 43, 99.
6. Gupta, A. K., Ratnam, B. K., y Srinivasan, K. R., *J. Applied, Polym. Sci.*, **1992**, 46, 281.
7. Ramírez-Vargas, E., Tesis, U A de C-CIQA-UANL, CIQA., **2000**
8. Thomas, S., y George, A., *Eur. Polym. J.*, **1992**, 28, 1451.
9. Joubert, C., Cassagnau, Ph., y Michel, A., *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, 42, 2222.
10. Yadav, Y. S., y Jain, P. C., *Polymer*, **1986**, 27, 721.
11. Mezghani, K., y Phillips, P. J., *Polymer*, **1995**, 36, 2407.
12. Nielsen, L. E., y Landel, R. F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, **1994**.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo de CONACyT a través de los proyectos 39638 y 40177-Y